
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'ÉTHER CÉTIPIQUE

PAR

DR Carl BUCHMEYER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'ÉTHÉR CÉTIPIQUE

DISSERTATION INAUGURALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE
L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG EN SUISSE

PRÉSENTÉE PAR
C. BUCHMEYER



FRIBOURG
IMPRIMERIE DE L'ŒUVRE DE SAINT-PAUL

—
1903

À mon excellente Mère

Bien faible témoignage

de mon affection et de ma reconnaissance.

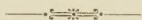


Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été exécuté, pendant les années 1898-1901, dans le deuxième laboratoire de l'Institut de chimie de l'Université de Fribourg, en Suisse (dirigé par M. le professeur Dr Maurice de Thierry), sous l'initiative du très regretté professeur Dr Thomas-Mamert, pour la mémoire duquel je conserverai toujours un bien respectueux souvenir.

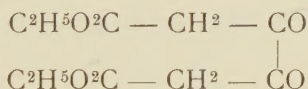
Je prie également M. le professeur Dr Maurice de Thierry d'agréer ici l'expression de mon entière et profonde reconnaissance pour son précieux appui, ses savants conseils et pour la bienveillance avec laquelle il m'a facilité l'exécution de ce travail.

INTRODUCTION



Nous avons étudié, dans le présent travail, quelques réactions de l'éther cétipique avec les urées, l'hydroxylamine, ainsi qu'avec la benzaldéhyde.

L'éther cétipique de la formule



est un corps qui renferme deux groupes carbonyles voisins et qu'on appelle une dicétone α . On désigne sous le nom de dicétones, les corps renfermant deux fois la fonction cétone.

Leurs modes de préparation et leurs propriétés diffèrent suivant la position des deux groupes carbonyles. Aussi, on les a divisés en plusieurs groupes.



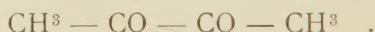
1^{er} Groupe.

Ceux qui possèdent les deux groupes cétones côte à côte et qui correspondent à la formule générale



où X peut être identique à X'. On les appelle les dicétones α ou dicétones 1-2.

Comme représentant de ce groupe, nous prenons la biacétylène



Des travaux ont été faits, il y a peu d'années, sur les dicétones de la série grasse. C'est à partir de 1885 que Tlaisen, Alphonse Combes, Fittig, Paol und von Pechmann ont réussi à trouver des modes simples de préparation pour plusieurs représentants de ce groupe de corps.

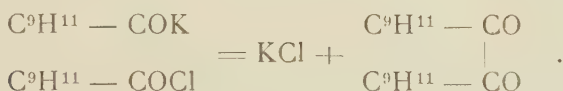
Leurs monoximes étaient déjà étudiées et caractérisées avant par V. Meyer und Züblin ¹.

Thiazza ² essaya le premier de former le radical

¹ Ber. **XI**, 322.

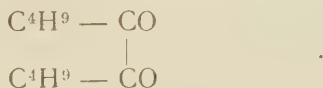
² Compt. rend. **35**, 225.

doublé d'un acide, en faisant réagir le chlorure de l'acide cuminique sur le dérivé potassique de l'aldéhyde cuminique.

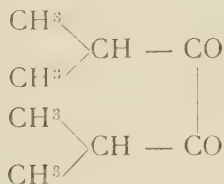


Freund ¹ essaya de préparer la biacétyle, mais l'action du sodium ou de son amalgame sur le chlorure d'acétyle ne donna pas les résultats qu'il avait espérés. La réaction eut lieu cependant en employant le chlorure de l'acide butyrique normal.

Freund obtenait un corps, le dibutyryle, à qui il donna la formule suivante :



De même Brühl ² prépara un bivaléryle



au moyen du chlorure de l'acide valérianique.

La bibenzoïle (benzile) a été obtenue par Alexeyew ³

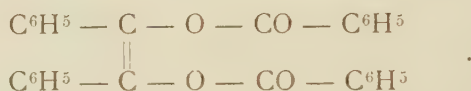
¹ Ann. **118**, 33.

² Ber. **XII**, 315.

³ Ann. **129**, 347.

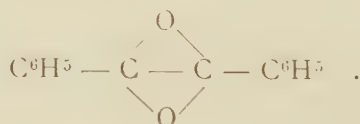
par l'action de sodium sur la benzaldéhyde. Briegel la prépara en faisant réagir le sodium sur une solution étherée de chlorure de benzoïle.

En réduisant le chlorure de benzoïle par le sodium, il se forme, outre le benzile, un autre corps qui a la même composition empirique et qu'on a nommé l'isobenzile. A la suite de recherches plus exactes, on a pu constater que c'est un polymère du benzile qui est l'éther dibenzoïlique du T T' dioxystilbène de la formule



V. Meyer ¹, Klinger et Schmitz ont démontré que ni le dibutyryle de Freund, ni le bivaléryle de Brühl, ni l'isobenzile ne peuvent être considérés comme des dicétones, parce qu'ils ne fournissent qu'une seule monoxime (essais de Münchmeimer) et aucune coloration jaune. Ce sont des éthers du glycol.

Klinger et Standke ² continuèrent les recherches sur l'isobenzile et, d'après V. Meyer et Auwers qui se sont beaucoup occupés de ce corps, ils lui ont appliqué la formule suivante :

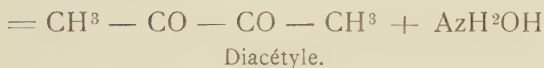
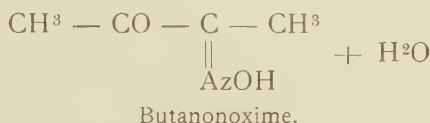


¹ Ber. **XXI**, 809.

² Ber. **XXIII**, 1264.

Modes généraux de préparation des dicétones α .

Pour obtenir les dicétones α , on part des isonitrosocétones ¹. V. Pechmann ² les a obtenus en traitant les isonitrosocétones par l'acide sulfurique bouillant, dilué à 15 %. Il se forme en même temps de l'hydroxylamine. La réaction est la suivante :



Au lieu de décomposer les cétonoximes par l'acide sulfurique, on peut directement faire réagir le nitrite d'amyle ³ sur elles. Il se forme alors une dicétone α par l'enlèvement d'oxyde azoteux. Par exemple, pour la butanonoxime



¹ V. Meyer et Züblin, Ber. **XI**, 322.

² V. Pechmann, Ber. **XXI**, 3213.

³ Mannasse, Ber. **XXI**, 2176.

II^{me} Groupe.

Les corps dont les groupes carbonyles sont séparés par un atome de carbone. Ils répondent à la formule générale



où X et X' peuvent représenter le même reste d'hydrate de carbone. On les désigne sous le nom de dicétones β ou de dicétones 1-3.

Modes de préparation des dicétones β .

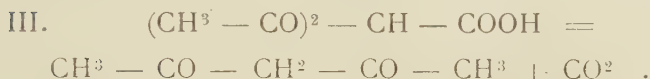
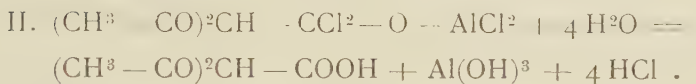
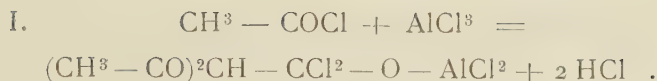
C'est à A. Combes ¹ que nous devons la découverte du premier représentant de cette classe. Il prépara la plus simple dicétone β , c'est-à-dire l'acétylacétone de la formule



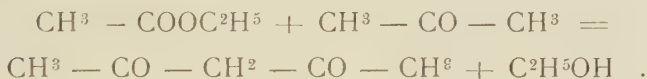
Elle se forme en décomposant par l'eau le produit de la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle. On admet les phrases suivantes de la réaction ² :

¹ A. Combes, Ann. ch. [6], 12, 199.

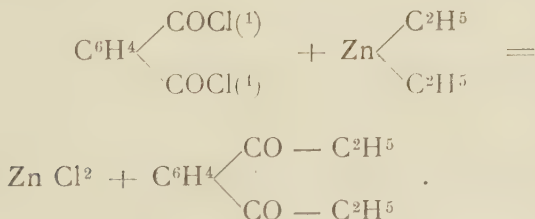
² Gustavson. Journ. pr. ch. [2], 37, 108.



Une autre méthode, très simple de préparation des dicétones β , consiste dans la condensation des cétones méthylées avec des éthers sels en présence du sodium. Par exemple, l'acétylacétone ¹ (pentadione) se forme d'après la réaction :

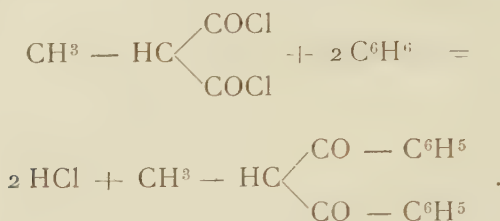


D'autres procédés existent encore, par exemple, au moyen de l'action des dérivés organométalliques du zinc sur les chlorures des acides bibasiques. Ainsi, le chlorure de téréphtalyle donne naissance à la dipropylonéphène



¹ Tlaisen et Ehrhardt. Ber. **XXII**, 1009.

Les carbures aromatiques réagissent de même sur les chlorures d'acides bibasiques en présence de chlorure d'aluminium. Le chlorure de l'acide isosuccinique donne, avec la benzène, la diphénylméthylpropandione



Nous ne mentionnons pas les dicétones qui ont les deux groupes carbonyles en position γ , δ . ou encore plus éloignée; nous nous bornerons, dans ce résumé, à expliquer l'action de l'hydroxylamine sur les dicétones α .

Action de l'hydroxylamine sur les dicétones α .

Les dicétones α se combinent avec l'hydroxylamine en donnant d'abord une monoxime qui, par l'action ultérieure de l'hydroxylamine, se transforme en dioxime. V. Meyer et H. Goldschmidt ¹ sont les premiers ayant obtenu deux isomères de la dioxime du benzile.

Ces travaux, très intéressants, ont donné une forte impulsion à l'étude de la stéréochimie de l'azote.

¹ Ber. **XVI**, 1616.

En effet, les oximes présentent des isomères inattendus qui résultent de la forme de l'édifice moléculaire de l'azote dans l'espace.

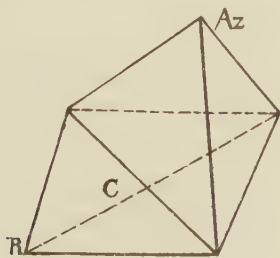
L'atome d'azote est remarquable par la facilité avec laquelle il peut subir des transpositions. Ainsi, par exemple, l'hydrazobenzène se transforme en benzi-dine.

Deux théories ont été établies sur la structure stéréochimique de l'azote : celle de Hantzsch et Werner ¹ et celle de Le Bel.

Théorie de Hantzsch et Werner.

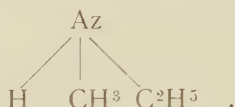
Hantzsch et Werner formulent leur hypothèse dans les termes suivants :

Dans certains composés azotés, par exemple, les nitriles, les trois directions de combinaison de l'atome d'azote se dirigent vers les trois sommets d'un tétraèdre dont le quatrième sommet est occupé par l'atome d'azote lui-même.



¹ Ber. **XXIII**, 11.

D'après la théorie de Hantzsch et Werner, les trois capacités de saturation de l'atome d'azote sont dans un même plan, et cela porte à croire que les amines secondaires qui contiennent deux radicaux différents doivent posséder le pouvoir rotatoire.



Vainement, Le Bel ¹ a cherché à dédoubler ces corps par fermentation. Mais il n'a pas eu plus de succès que Kraft ² qui a employé la méthode des tartrates et des bases de la série cyclique.

Voici quelques exemples qui appuient la théorie de Hantzsch et Werner et expliquent les faits :

Nous prenons la benzaldoxime

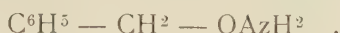


Il y a deux isomères de ce corps, dont un désigne la benzaldoxime α , fusible à 35°, est préparé au moyen de l'hydroxylamine et de l'aldéhyde benzoïque. On obtient l'autre, la benzaldoxime β , fusible à 128-130°, par l'action de l'acide sulfurique à froid sur la benzaldoxime α . Ces deux corps donnent des dérivés benzilés qui, traités par l'acide chlorhydrique liquide et dilué, se comportent de manière différente. De

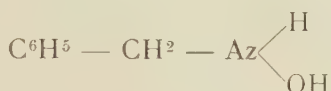
¹ Compt. rend. **110**, 144, 147.

² Ber. **XXIII**, 2780.

sorte que la benzyldoxime α donne de la benzylaldéhyde et de la benzalhydroxylamine α .

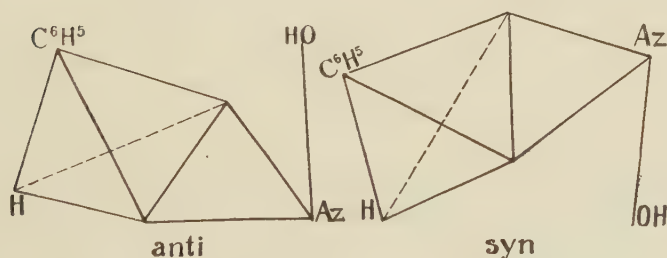


Par contre, la benzaldoxime β se transforme en benzylhydroxylamine β



dans laquelle le reste benzylique est lié directement à l'azote.

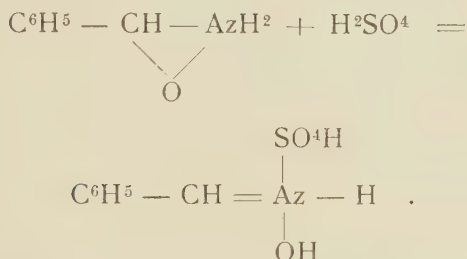
Les deux formules ci-après



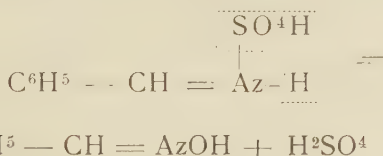
que Hantzsch et Werner donnent aux deux isomères de la benzaldoxime et qu'ils désignent au moyen des préfixes anti et syn, nous montrent que dans l'isomère syn le groupe OH se trouve dans le voisinage de l'hydrogène, ce qui devrait faciliter une élimination d'eau.

Nous allons maintenant étudier un peu la formation des deux benzylhydroxylamines, afin de savoir

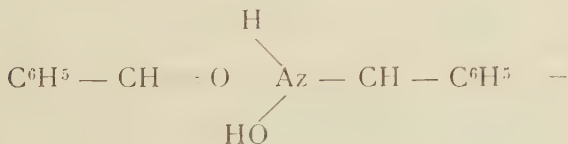
d'abord une fixation de cet acide, comme le montre l'équation suivante :

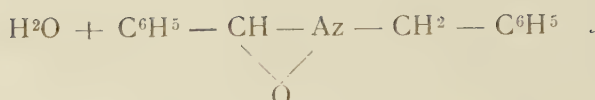


L'atome devient quintivalent, fixant l'acide sulfurique de la façon indiquée. Puis il se produit un enlèvement d'acide sulfurique, ce qui donne naissance à la formation de la benzaldoxime α .

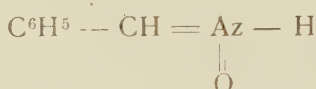


La benzaldoxime β a la propriété de fixer des résidus sur l'atome d'azote. Ainsi, le schéma I de la configuration de la formule pour la benzaldoxime β explique la formation de la benzylbenzaldoxime β . Car l'aldéhyde benzoïque réagit sur la benzylhydroxylamine β en donnant la benzaldoxime β d'après la formule suivante :

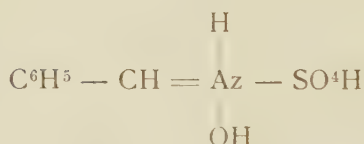
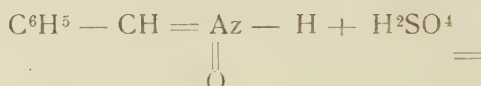




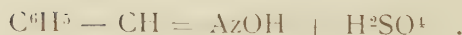
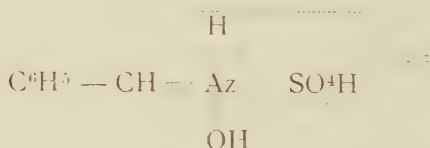
Mais aussi le schéma II



explique aussi facilement le passage de l'isomère β à l'isomère α . D'abord, il y a de nouveau une addition d'acide sulfurique



qui, en s'éliminant, rend l'atome d'azote trivalent et donne naissance à la benzaldoxime α .

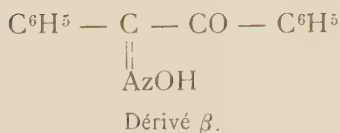
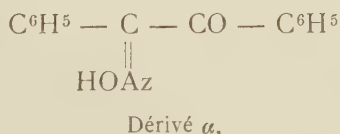


D'après la théorie de Le Bel, l'azote trivalent est représenté par un triangle équilatéral. Les trois valences sont dans un même plan. L'édifice moléculaire des atomes liés à l'atome quintivalent occupe les trois dimensions de l'espace. L'atome d'azote quintivalent est représenté par un hexaèdre régulier.

Reprenons maintenant l'étude de l'action de l'hydroxylamine sur les dicétones et spécialement sur le benzile.

On peut obtenir par la condensation du benzile avec une molécule d'hydroxylamine deux isomères dont l'un, principalement nommé α , est préparé soit par l'action de l'hydroxylamine en petites portions sur le benzile, soit en faisant réagir l'acide azoteux ou l'azotite d'amyle sur la désoxybenzoïne; pendant que l'autre, le dérivé β , se forme par action de chlorhydrate d'hydroxylamine à une température élevée.

La théorie de Hantzsch et Werner prévoit ces deux isomères connus et les représentent par les formules suivantes :

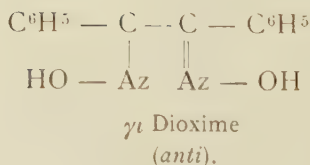
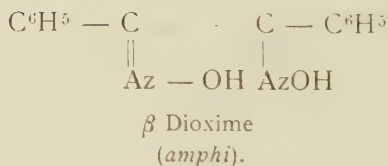
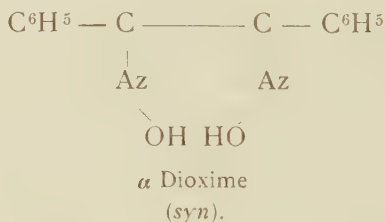


L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les monoximes dans différentes conditions produit les

dioximes. Ainsi se forme, par exemple, la dioxime α par le chauffage, au bain-marie, du chlorhydrate d'hydroxylamine avec la monoxime α . La dioxime β se produit par le chauffage d'une solution de benzile et chlorhydrate hydroxylamine à une température de 170°.

La solution de monoxime β , dans un excès d'alcali, donne naissance au dernier représentant, à la dioxime γ .

D'après la théorie de Hantzsch et Werner, on attribue à ces dioximes les formules suivantes, désignées sous les mots syn, amphi et anti, et cela nous explique comment est motivée cette théorie qui donne aux trois isomères la même structure.



Nous avons déjà dit qu'on doit attribuer la même structure aux trois isomères de la benzildioxime. L'isomérisie repose sur la différence de la position des atomes dans l'espace. Tous les isomères scindés en benzile et hydroxylamine contiennent les restes



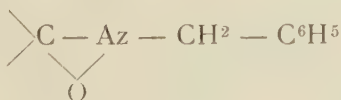
C'est l'introduction de l'azote qui provoque l'isomérisie. L'existence de vrais groupes oximes a été constaté par les recherches sur les dérivés alcylys et acyls des oximes du benzile.

Ce sont surtout les éthers benzilés



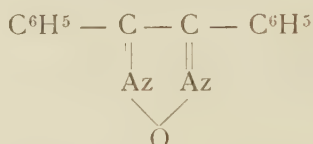
qui montrent la même stéréoisomérisie que les oximes et qui exigent les formules de constitution, car la formation du iodure de benzile par la scission les caractérise comme oxyéthers.

Outre ces éthers benzilés, on connaît encore les éthers d'azote qui contiennent le groupe

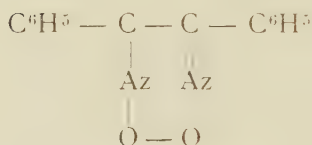


De plus, les monoximes, ainsi que les dioximes, montrent les mêmes transformations d'un type à l'autre, qui se passent pour d'autres corps stéréochimiques, soit par le chauffage dans l'alcool ou l'eau à une haute température, soit par une solution d'acide acétique ou d'anhydre acétique avec l'acide chlorhydrique.

Par déshydratation, tous les trois dioximes donnent le même anhydre et, par oxydation avec du ferri-cyanure de potasse, le même peroxyde d'azobenzile.



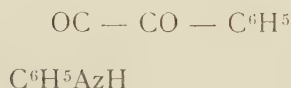
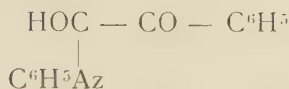
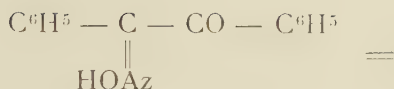
Anhydre de la benzildioxime.



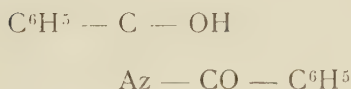
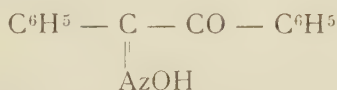
Peroxyde d'azobenzile.

Pour établir de quel groupe l'oxydrile est voisin soit syn, soit anti, il faut appliquer aux oximes la migration de Beckmann, ce qui nous donne un moyen de mettre un peu de clarté.

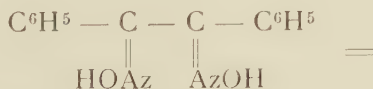
La monoxime β , traitée par le pentachlorure de phosphore et ensuite par une solution de carbonate de potasse, donne naissance à l'anilide de l'acide benzoïlformique

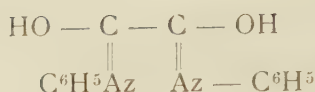


L'oxime α se transforme, au contraire, en dibenzamide. Donc, le groupe OH est vraisemblablement voisin du reste $\text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$.

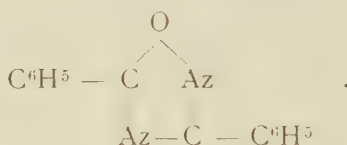


La dioxime β donne, d'après la migration de Beckmann, l'oxanilide. Lui attribuer la formule suivante correspond le mieux à ce fait :





Quant aux dioximes α et γ , les faits ne s'expliquent pas aussi facilement. La migration de Beckmann transforme la dioxime α en dibenzénylazoxime.



Comme aucun groupe phényle ne s'attache à l'azote, on peut admettre la formule syn pour cet isomère.



La dioxime γ donne une urée bisubstituée



et semble s'adapter à la formule amphi



Mais la tendance de la dioxime γ de former facilement l'anhydre, de même son obtention par réduction du peroxyde d'azobenzile, donnent à la formule syn beaucoup de probabilité.

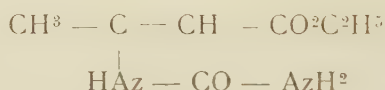
Nous exposons dans la partie expérimentale un résumé des études que nous avons faites sur l'éther cétipique, et divisé en trois parties :

- I. Action de l'urée et des urées alcylées sur l'éther cétipique.
- II. Action de l'hydroxylamine sur l'éther cétipique :
 - a)* Les dioximes et leurs dérivés ;
 - b)* La duploisoxazolone et ses dérivés.
- III. Action de la benzaldéhyde sur l'éther cétipique.

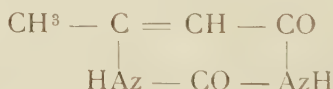
I

Action de l'urée et des urées alcylées sur l'éther cétipique.

L'éther acétylacétique donne, avec l'urée, de l'acide uramidocrotonique ¹ de la formule



dont le sel de sodium se transforme par acides en méthyluracyle de la formule suivante :

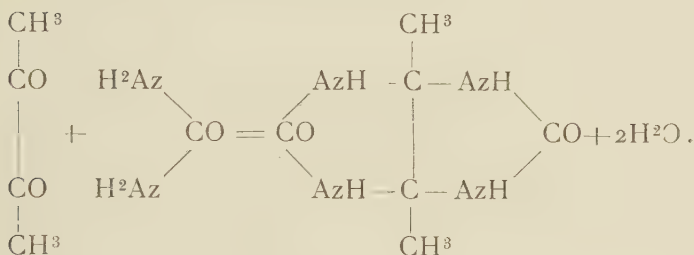


Ensuite, Franchimont et Klobbie ² ont démontré que l'urée se condense aussi avec des corps contenant deux groupes CO voisins. Ainsi qu'ils l'ont

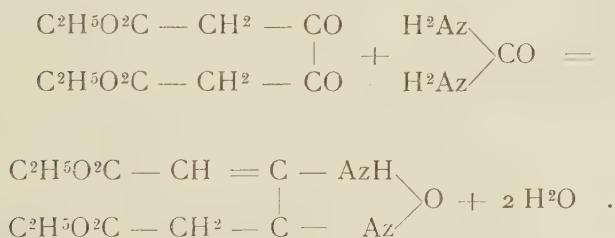
¹ Ernest, Ann. **258**, 360.

² Recueil de travaux chim. des Pays-Bas, **7**, p. 251.

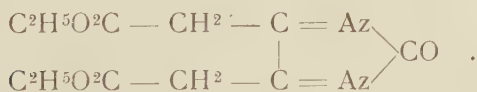
montré pour la diacétyle qui donne, avec l'urée, la diméthylacétylènediurée.



L'éther cétipique se combine avec l'urée, comme nous le montrerons plus loin, d'après la réaction suivante, en formant une urée de l'éther cétipique :



Nous dirons plus loin pourquoi nous admettons cette formule et non pas la suivante :



Préparation de l'uréine de l'éther cétipique.

On dissout 9 gr. d'éther cétipique (une molécule) et 2,5 gr. d'urée (une molécule) dans l'alcool absolu et on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré; puis on laisse un ou deux jours. Un corps commence à cristalliser, on l'essore et on le fait cristalliser à nouveau dans l'alcool. C'est le corps cherché répondant à la formule indiquée ci-dessus.

Propriétés. Le corps forme de beaux cristaux qui ne donnent plus la réaction caractéristique de l'éther cétipique de perchlorure de fer; il est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. Son point de fusion est 176°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

- I. 0,3434 gr. substance donnent
0,6481 gr. d'acide carbonique
0,1750 gr. d'eau.
- II. 0,3067 gr. substance donnent
32,5 ccm. d'azote à 16,5°
703,3 m/m. pression.

Trouvé :		Calculé pour $C^{11}H^{14}O^5Az^2$:
I.	II.	
51,48 % C	—	51,74 % C
5,70 % H	—	5,51 % H
—	11,39 % Az	11,02 % Az.

• Essai de saponification.

Nous avons vainement essayé de saponifier ce corps. Par toutes les méthodes applicables, nous n'avons pu réaliser une saponification. Traité par la potasse, même avec plusieurs molécules, il donne un sel jaunâtre auquel nous avons attribué la formule suivante :



Voici les résultats de l'analyse :

0,3196 gr. substance donnent
0,0969 gr. de sulfate de potasse.

Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{O}^5\text{Az}^2\text{K}$:
13,61 % K	13,36 % K.

Action d'acide bromhydrique.

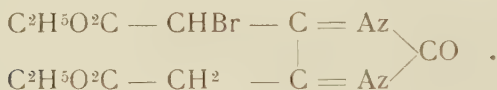
En traitant l'uréeine de l'éther cétipique par l'acide bromhydrique, nous avons pu constater une décomposition de la substance.

Pour obtenir une condensation de l'éther cétipique avec deux molécules d'urée, plusieurs essais ont été

faits, mais on est toujours retombé sur l'uréine, c'est-à-dire le produit de la condensation avec une molécule d'urée.

Action du brome.

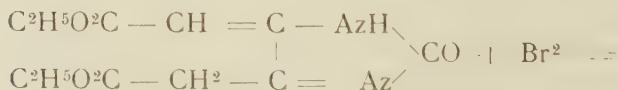
Le brome réagit sur l'uréine de l'éther cétipique en donnant une uréine monobromée, dont nous admettons la formule suivante :

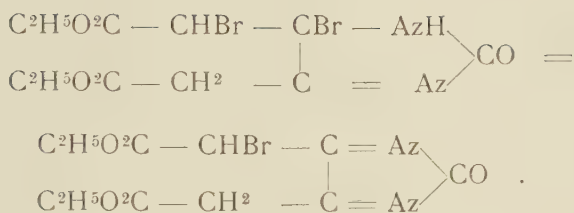


L'explication de la réaction peut se donner en supposant que d'abord il y a une rupture de la double liaison de l'uréine et une addition d'une molécule de brome. Il se fait ensuite un dégagement de l'acide bromhydrique et la double liaison se transporte entre C et Az.

Un pareil procédé pourrait facilement expliquer pourquoi nous n'avons pu obtenir un dérivé bromé de la condensation de l'éther cétipique avec la méthylurée.

On pourrait expliquer la réaction par formules, comme suit :





Préparation du dérivé bromé.

On met la dissolution de 10 gr. d'éther cétipique dans le tétrachlorure de carbone dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant, et on fait couler goutte à goutte, par un entonnoir à robinet, une solution de 5 % de brome dans le tétrachlorure de carbone. Il y a un dégagement d'acide bromhydrique. Quand il n'y a plus de dégagement, on chauffe légèrement quelque temps, puis on laisse refroidir. Il se forme de beaux cristaux jaunes qu'on peut faire cristalliser à nouveau dans le tétrachlorure de carbone. Les analyses de ce corps purifié, dont le point de fusion est de 161°, ont donné les résultats suivants :

- I. 0.2422 gr. substance donnent
0,3508 gr. d'acide carbonique
0,0873 gr. d'eau.
- II. 0,2680 gr. substance donnent
21,35 ccm. d'azote à 20°
708,5 m/m. pression.
- III. 0,2857 gr. substance donnent
0,1587 gr. de bromure d'argent.

Trouvé :			Calculé pour $C^{11}H^{13}O^5Az^2Br$:
I	II	III	
39,51 % C	—	—	39,63 % C
4,04 % H	—	—	3,90 % H
—	8,7 % Az	—	8,43 % Az
—	—	23,64 % Br	24,03 % Br.

Nous avons ensuite essayé la condensation de l'éther cétipique avec les urées alcylées, et nous avons pu constater que dans les différentes conditions que nous avons employées, seuls les dérivés monosubstitués donnaient une condensation.

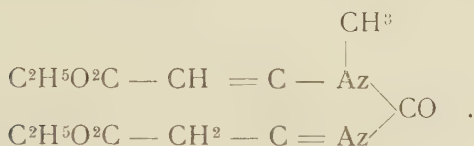
Nous avons fait des essais avec des urées symétriques et dissymétriques, ainsi qu'avec les urées trisubstituées, mais toujours sans résultat; nous voulons décrire ici la condensation de l'éther cétipique avec la méthylurée.

Action de la méthylurée sur l'éther cétipique.

On a pris 2,5 gr. d'éther cétipique et 1,5 gr. de méthylurée (1 molécule d'éther — deux molécules d'urée), on y ajoute 5 ccm. d'acide chlorhydrique concentré et 19-20 ccm. d'alcool absolu, puis on chauffe. Tout se dissout et la liqueur devient rouge. On filtre à chaud pour séparer quelques impuretés et on laisse refroidir.

Il y a une cristallisation abondante d'un corps fusible à 118°. On sépare par essorage. On lave à

l'alcool et on sèche. C'est la méthyluréine de l'éther cétipique, dont nous admettons la formule suivante :



Les résultats des analyses sont les suivants :

- I. 0,1857 gr. substance donnent
0,3642 gr. d'acide carbonique
0,1022 gr. d'eau.
- II. 0,1960 gr. substance donnent
0,3843 gr. d'acide carbonique
0,1089 gr. d'eau.
- III. 0,2170 gr. substance donnent
21,3 ccm. d'azote à 20°
707,1 m/m. pression.

Trouvé :			Calculé pour
			$\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Az}^2$:
I	II	III	
53,49 % C	53,48 % C	—	53,73 % C
6,16 % H	6,22 % H	—	5,97 % H
—	—	10,59 % Az	10,45 % Az.

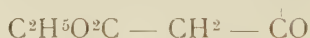
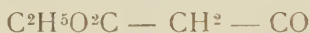
Nous voulons mentionner encore ici que tous les essais pour obtenir un dérivé bromé de ce corps ont été négatifs.

II

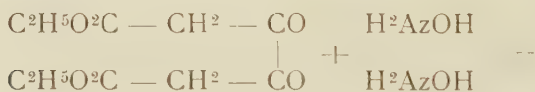
Action de l'hydroxylamine sur l'éther cétipique.

a) Les dioximes et leurs dérivés.

L'éther cétipique



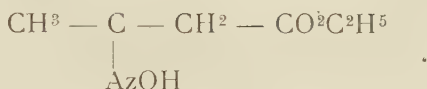
renferme deux groupes cétoniques CO. Donc, par l'action de l'hydroxylamine, il fournira une dioxime.



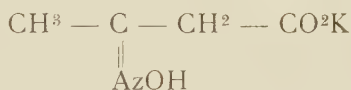
Cette réaction de l'hydroxylamine sur un éther acétonique a été soigneusement étudié dans le cas de l'éther acétylacétique.



qui devrait donner

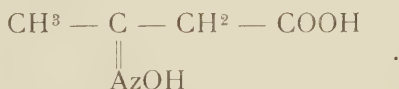


Or, Hantzsch ¹ a montré que l'hydroxylamine, en liqueur neutre ou acide, ne donne pas le corps susindiqué, mais un corps plus complexe. En solution alcaline, on a l'oxime cherchée, mais l'excès de potasse saponifie le groupe $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. C'est donc en réalité le corps

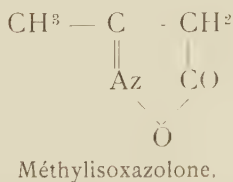


que l'on obtient en opérant en liqueur alcaline.

Si l'on sature ensuite par un acide l'excès de potasse, on a alors



Mais ce corps perd aussitôt de l'eau en donnant un dérivé de l'isoxazalone



¹ Hantzsch. Ber. **XXIII**, 500.

Tous les modes de préparation que Hantzsch a employés pour obtenir ces corps n'ont pas réussi pour la condensation de l'éther cétipique avec l'hydroxylamine. Après avoir essayé d'autres méthodes de condensation, nous avons fini par en trouver une, très simple, que nous allons décrire.

Préparation de la dioxime de l'éther cétipique.



Pour obtenir le corps indiqué, on dissout 10 gr. d'éther cétipique (une molécule) et 6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (deux molécules) dans l'alcool absolu. Puis on ajoute quelques gouttes de pipéridène et l'on chauffe pendant un quart d'heure. On laisse ensuite évaporer la moitié de la liqueur à l'air. On ajoute de l'eau jusqu'à ce que la cristallisation commence. On obtient ainsi de beaux cristaux qui sont très solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther et presque insolubles dans l'eau.

Le point de fusion du corps recristallisé dans l'alcool très dilué est de 92°. Mais si l'on chauffe le corps dans l'alcool et qu'on le précipite par l'eau, il se transforme en un isomère qui fond à 128°.

Les chiffres d'analyses sont les mêmes pour les deux corps.

L'analyse donne :

I. *Dioxime point de fusion 92°.*

0,1751 gr. substance donnent
0,2946 gr. d'acide carbonique
0,9850 gr. d'eau.

0,1574 gr. substance donnent
16,3 ccm. d'azote à 24°
712,2 m/m. pression.

II. *Dioxime point de fusion 128°.*

0,1869 gr. substance donnent
0,3142 gr. d'acide carbonique et
0,1053 gr. d'eau.

0,1528 gr. substance donnent
15,8 ccm. d'azote à 23°
710,99 m/m. pression.

Trouvé : Calculé pour $C^{10}H^{16}O^6Az^2$:

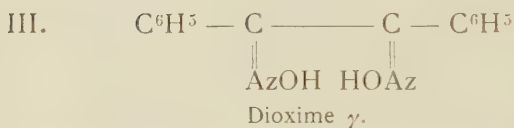
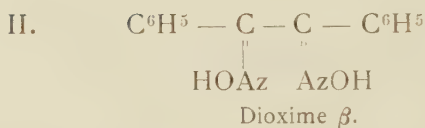
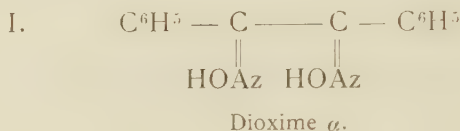
Point de fusion 92° Point de fusion 128°

I	II	
45,91 % C	45,96 % C	46,15 % C
6,29 % H	6,32 % H	6,15 % H
10,88 % Az	10,94 % Az	10,77 % Az.

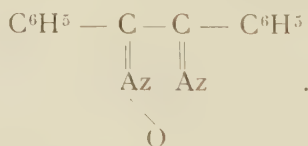
Les dioximes sont très intéressantes à cause des trois isomères qu'elles peuvent donner.

V. Meyer et Goldschmidt ¹ ont obtenu deux dioximes isomères du benzile désignées sous le nom α et β .

Par les travaux d'Auwers et de V. Meyer ² a été constaté l'existence du troisième isomère possible, la γ dioxime. Voici les formules qu'ils ont données :



Les éther diacétylés des dioximes α et β du benzile, laissés une nuit avec la soude caustique, forment des masses blanches, qui sont les sels de sodium des dioximes. Leurs solutions dans l'eau précipitent par un acide les dioximes correspondantes. La dioxime γ fournit par le même procédé l'anhydride.



¹ Ber. **XVI**, 1616.

² Ber. **XXII**, 547, 705.

Pour obtenir ces différents dérivés, nous avons d'abord préparé l'éther diacétylé de la dioxime de cétipate d'éthyle. Nous avons essayé l'action de l'anhydride acétique sur les deux dioximes isomères, celle à 92° et celle à 128° , soit à chaud, soit à froid. Nous n'avons pu obtenir qu'un seul corps fondant à 124° comme étant dérivé β .

Préparation de l'éther diacétylé de la dioxime de l'éther cétipique.

On dissout environ 10 gr. de la dioxime dans un léger excès d'acide acétique anhydre dans un petit ballon qu'on laisse fermé un ou deux jours. Puis on ajoute de l'eau en agitant vivement. Il se forme de beaux cristaux blancs.

Ces cristaux sont solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Nous les avons cristallisés à nouveau dans l'alcool. Les rendements sont quantitatifs. Voici les résultats des analyses :

a) Dérivé diacétylé avec la dioxime de 128° .

- I. 0,1630 gr. substance donnent
0,2916 gr. d'acide carbonique
0,8630 gr. d'eau.
- II. 0,1662 gr. substance donnent
13 ccm. d'azote à $23,5^{\circ}$
714,8 m/m. pression.

b) *Dérivé diacétyle avec la dioxime de 92°.*

III. 0,1449 gr. substance donnent
11,2 ccm. d'azote à 19,5°
713,9 m/m. pression.

Trouvé :			Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ⁸ Az ² :
I	II	III	
48,80 % C	—	—	48,84 % C
5,93 % H	—	—	5,81 % H
—	8,30 % Az	8,35 % Az	8,14 % Az.

Avec cet éther diacétylé de la dioxime de l'éther cétipique, nous n'avons pu obtenir l'anhydride, comme on l'a fait avec les dérivés diacétylés des trois dioximes du benzile. En effet, l'ébullition courte au bain-marie d'une solution alcoolique de l'éther diacétylé de la dioxime γ du benzile ainsi que le chauffage des deux autres isomères α et β en tube scellé et en solution alcoolique donnent l'anhydride.

Nous avons fait les essais suivants avec le dérivé diacétylé de la dioxime de l'éther cétipique.

En chauffant quelques heures avec l'alcool au bain-marie, puis en refroidissant, nous avons de nouveau obtenu le dérivé diacétylé.

Chauffé avec de l'alcool dans un tube scellé, à la température de 170 jusqu'à 190°, le corps se décompose.

Nous avons ensuite fait les mêmes essais que

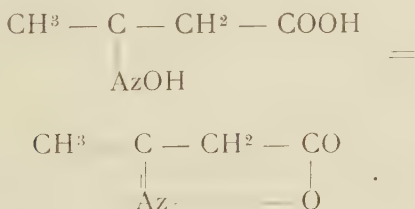
Gunther ¹ avait fait pour obtenir l'anhydride de la dioxime du benzile.

Dans ce but, nous avons chauffé chacune des deux dioximes finement pulvérisées avec de l'oxyde de cuivre anhydre, mais sans résultat.

Ensuite, nous avons étudié l'action de la potasse sur le dérivé diacétylé.

Le corps diacétylé se dissout dans la potasse caustique avec un dégagement d'éther acétique, et il se forme un sel soluble dans l'eau, qui, traité par un acide, donne la duploisoxazolone.

Hantzsch ² a démontré que les oximes des acides cétoniques se comportent comme des oxyacides γ , et que, par perte d'eau, ils forment des anhydrides intérieurs, désignés sous le nom d'isoxazolones. Ainsi l'acide oximidobutyrique se transforme en méthylisoxazolone.

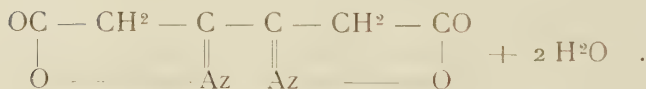
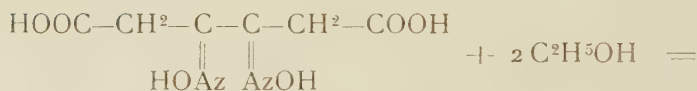
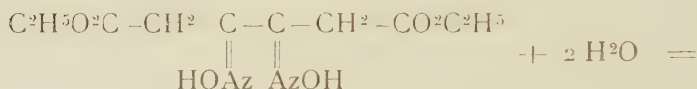


Nous avons remarqué dans la préparation des dioximes que si on laisse évaporer la liqueur trop longtemps, la réaction plus prolongée d'acide chlorhydrique suffit pour les transformer entièrement en duploisoxazolones.

¹ Ann. **252**, 52.

² Ber. **XXIII**, 496.

Nous avons préparé un sel alcalin de la dioxime. Même avec des quantités correspondantes titrées nous sommes retombé dans la duploisoxazolone. L'action de l'acide chlorhydrique et de la potasse est facile à expliquer. Il se produit d'abord la saponification des deux groupes étherés et, ensuite par l'enlèvement d'eau, les fermetures des noyaux isoxazoniques. C'est le même cas pour le corps diacétylé.

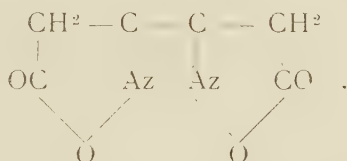


b) La duploisoxazolone et ses dérivés.

Mode de préparation de la duploisoxazolone.

Pour préparer la duploisoxazolone, on opère de même que pour la dioxime. On prend environ 10 gr. d'éther cétipique (une molécule) et 6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (deux molécules) en solution dans l'alcool absolu. On ajoute quelques gouttes de pipéridine, et l'on chauffe quelque temps au bain-

marie. On ajoute à la solution alcoolique de la soude et l'on dilue par l'eau pour dissoudre un précipité du sel insoluble dans l'alcool trop concentré. Puis on précipite par l'acide sulfurique étendu. On obtient des cristaux brillants, d'un aspect gras, qui sont solubles dans l'acide acétique et dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'éther. Ils se décomposent vers 200° en devenant brunâtres. Le corps qui se forme est la duploisoxazalone, dont la formule est la suivante :



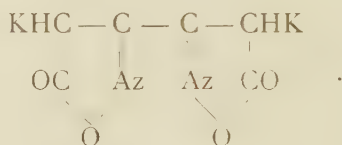
Les analyses ont donné les chiffres suivants :

- I. 0,1512 gr. substance donnent
0,2369 gr. d'acide carbonique
0,0335 gr. d'eau.
- II. 0,1476 gr. substance donnent
22,5 ccm. d'azote à 19°
706,1 m/m. pression.

Trouvé :		Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^4\text{Az}^2$:	
I	II		
42,74 % C	16,71 % Az	42,85 % C	
2,48 % H	—	2,38 % H	
—	—	16,66 % Az.	

Sel de potassium de la duploisoxazolone.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la potasse ou la potasse alcoolique réagit sur la dioxime et duploisoxazolone, en donnant le même produit. C'est le sel de potasse de la duploisoxazolone de la formule suivante :



C'est un corps jaune blanchâtre, qui se décompose à l'air et devient brunâtre.

Voici le résultat de l'analyse :

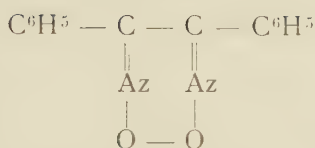
0,2626 gr. substance donnent
0,1854 gr. sulfate de potassium.

Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^4\text{Az}^2\text{K}^2$:
31,70 % K	31,96 % K.

Nous avons ensuite essayé de former le peroxyde de la dioxime de l'éther cétipique.

En effet, d'après Auwers et V. Meyer ¹, on a pu obtenir de la dioxime du benzile un peroxyde

¹ Ber. **XXII**, 705.



Peroxyde d'azobenzile.

en prenant une solution froide du sel de la dioxime de benzile dans l'eau et en oxydant par le ferricyanure de potasse un peu alcalinisé. D'après Angeli ¹, on peut transformer quantitativement ce peroxyde en dioxime γ .

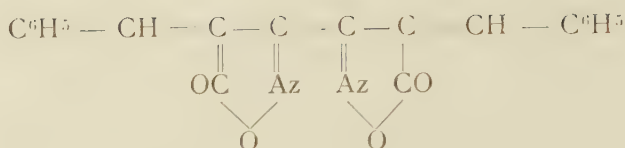


N'ayant pas le sel de la dioxime de l'éther cétipique, nous avons fait cet essai avec la dioxime elle-même et le sel de la duploisoxazolone. Mais dans les deux cas, sans résultat. L'addition d'un acide donne de nouveau naissance à la duploisoxazolone.

Action de l'aldéhyde benzoïque sur la dioxime de l'éther cétipique.

L'aldéhyde benzoïque forme avec la dioxime de l'éther cétipique un dérivé de la duploisoxazolone. C'est la dibenzylidèneduploisoxazolone, dont la formule est la suivante :

¹ Ber. **XXV**, 1960.



Nous voyons là de nouveau la tendance de la dioxime de l'éther cétipique de former les noyaux de la duploisoxazolone.

Préparation de la dibenzylidèneduploisoxazolone.

On dissout 10 gr. de la dioxime d'éther cétipique (une molécule) et 8 gr. de benzaldéhyde (deux molécules) dans l'éther pur, à froid. Alors on fait passer dans la solution qu'on a soin de bien refroidir, un courant de gaz d'acide chlorhydrique bien desséché, jusqu'à la saturation de l'éther. Puis on ferme la bouteille qu'on place au froid. Au bout de quelques jours, il se forme des cristaux jaunes, solubles dans l'acide acétique, et qui sont la dibenzylidèneduploisoxazolone. Ils n'ont pas de point de fusion. Le corps est lentement décomposé par la chaleur.

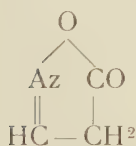
Les analyses donnent les résultats suivants :

- I. 0,1640 gr. substance donnent
0,4172 gr. d'acide carbonique
0,0555 gr. d'eau.
- II. 0,1570 gr. substance donnent
12,4 ccm. d'azote à 19°
706,1 m/m. pression.

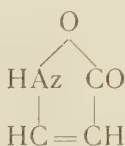
Trouvé :		Calculé pour $C^{20}H^{12}O^4Az^2$:	
I	II		
69,39 % C	—	69,4 % C	
3,78 % H	—	3,5 % H	
—	8,46 % Az	8,13 % Az.	

Action du chlorure de benzoïle sur la duploisoxazolone.

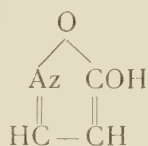
On peut admettre que le noyau isoxazolonique peut exister en trois formes tautomériques.



Forme de métylène.

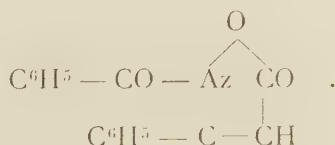


Forme d'inine.



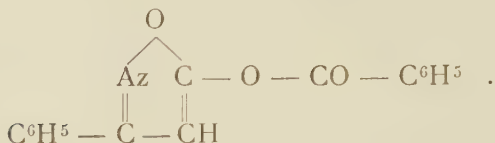
Forme d'énole.

Dans ses expériences sur la réaction du chlorure de benzoïle sur la phénylisoxazolone, P. Rabe ¹ a trouvé deux isomères. D'après la méthode de Schotten-Baumann en présence de la soude, il trouve surtout le dérivé α .



¹ Ber. **XXX**, 1614.

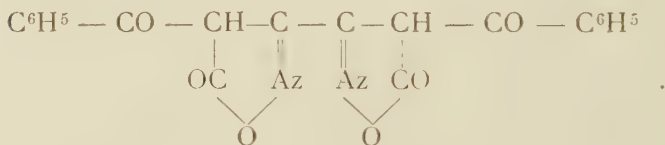
Par la condensation avec la pyridine, le dérivé β .



Nous avons obtenu, en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur la duploisoxazolone dissoute dans la pyridine, la dibensoïlduploisoxazolone.

D'après la méthode de Schotten-Baumann, nous avons obtenu l'acide benzoïque.

Les analyses donnent les chiffres suivants correspondant à la formule :



I. 0,1578 gr. substance donnent
0,3681 gr. d'acide carbonique
0,0464 gr. d'eau.

II. 0,1514 gr. substance donnent
10,8 ccm. d'azote à 10,5°
707,2 m/m. pression.

Trouvé :

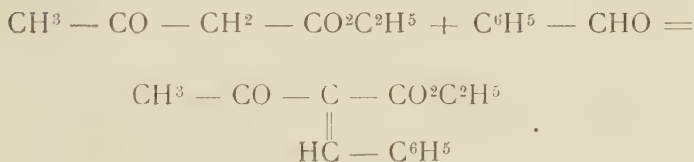
Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^6\text{Az}^2$:

I	II	
63,63 % C	—	63,83 % C
3,28 % H	—	3,19 % C
—	7,59 % Az	7,44 % Az.

III

Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'éther cétipique.

Tlaisen et Matthews ¹ ont étudié l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'éther acétylacétique. Il se forme, par enlèvement d'eau, l'éther benzylidène-acétylacétique.



Nous avons fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur l'éther cétipique. A cet effet, nous avons dissout 10 gr. d'éther cétipique (une molécule) et 9 gr. de benzaldéhyde (deux molécules) dans de l'éther desséché sur le sodium. Puis nous avons fait passer dans cette solution bien refroidie et jusqu'à saturation un cou-

¹ Ann. **218**, 177.

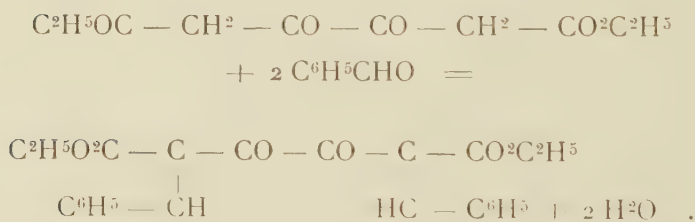
rant de gaz acide chlorhydrique bien sec ; enfin, on a fermé le flacon contenant une liqueur jaunâtre. On le laisse quelques jours au froid. La liqueur devient brunâtre et des cristaux commencent à se déposer.

Enfin, on fait passer dans cette solution, au moyen d'une trompe à eau, un courant d'air sec, pour évaporer l'éther et enlever l'acide chlorhydrique. Le corps est filtré, lavé à l'eau légèrement alcalinisée, puis à l'eau pure, et cristallisé à nouveau dans l'alcool.

Le corps forme de très beau cristaux, solubles dans l'alcool et l'éther.

Point de fusion, 148°.

Ce corps ne montre plus la réaction caractéristique de l'éther cétipique avec le perchlorure de fer. C'est donc un corps nouveau. Nous avons supposé que l'aldéhyde benzoïque se combinait avec l'éther cétipique analogue à l'éther acétylacétique par l'enlèvement d'eau et en donnant le corps de la formule suivante :



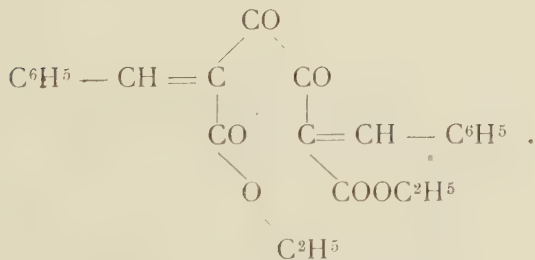
Les analyses suivantes, qui sont évidemment concordantes, n'admettent pas cette conception, puisqu'un corps de la formule susindiquée doit contenir 70,93 % de carbone et 5,41 % d'hydrogène.

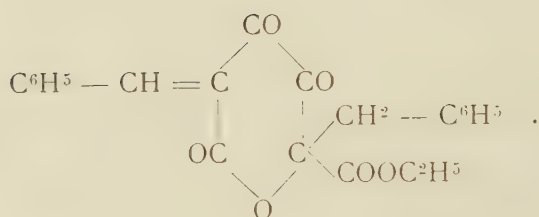
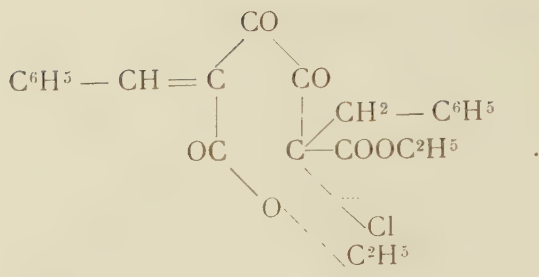
Voici les résultats de l'analyse :

% C	% H
69,7 % C	4,8 % H
69,47 % »	4,8 % »
69,3 % »	4,51 % »
69,2 % »	4,8 % »
69,47 % »	4,5 % »
69,32 % »	4,8 % »

L'étude de ce corps a été continué par M. Stachurski, sous la direction de M. le Prof. Dr A. Bistrzycki, et ils ont démontré qu'il faut attribuer à ce composé la formule $C^{22}H^{18}O^6$.

Cette formule s'explique en admettant que dans une première phase de la réaction, il se forme un produit de la formule attendue. Dans une seconde phase, il y a addition d'une molécule d'acide chlorhydrique gazeux. Enfin, dans une troisième phase, il donne naissance, par perte d'une molécule de chlorure d'acétyle, au corps de la formule $C^{22}H^{18}O^6$.





Le caractère chimique de ce produit répond très bien à la configuration de cette formule.

Je donne ici l'analyse des cristaux faits dans le laboratoire de M. le professeur Dr Baumhauer.

A cette occasion, je remplis un devoir agréable en lui exprimant mes remerciements les plus sincères.

Cristaux incolores.

Système des cristaux-monokline.

Rapport des axes.

$$a. b. c. = 0,99593 : 1 : 1,01486$$

$$\beta = 86^\circ 33 \text{ (devant en bas).}$$

Formes observées.

$$\begin{array}{lll} c = & m = & a = \\ (001)0 \text{ P}, & (110) \infty \text{ P}, & (101) - \text{P} \infty, \\ y = & o = & \\ (20\bar{1})2 \text{ P} \infty & (13\bar{2})^{3/2} \text{ P} 3. & \end{array}$$

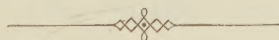
Valeurs fondamentales.

$$\begin{array}{l} (110) : (1\bar{1}0) = 89^{\circ} 40' \frac{1}{2}' \\ (101) : (001) = 43^{\circ} 47' \\ (101) : (110) = 58^{\circ} 37' \frac{1}{2}'. \end{array}$$

Ensuite, on a mesuré.

$$\begin{array}{l} (101) : (20\bar{1}) = 69^{\circ} 46' \text{ ou } 69^{\circ} 33' \\ (20\bar{1}) : (110) = 50^{\circ} 44' \frac{1}{2}' \text{ ou } 50^{\circ} 43' \frac{1}{2}'. \end{array}$$

O semble une face étroite dans $(20\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0)$ et $(1\bar{1}0) : (101)$ d'où suit le symbole $(13\bar{2})$.



CURRICULUM VITAE

Carl Buchmeyer, fils de l'ingénieur F.-W. Buchmeyer (†) et de son épouse, A.-J. Krasna, né le 24 janvier 1876, à Brême, a fait trois années d'école préparatoire, pour entrer au lycée où il est resté pendant huit années. Il a continué ses hautes études à l'Ecole polytechnique de Karlsruhe, à l'Université de Heidelberg et enfin à l'Université de Fribourg (Suisse) où il a obtenu sa licence ès sciences en 1900 et le grade de docteur ès sciences, le 18 juin 1903.

Durant ses dernières années d'études, il eut comme professeurs MM. Arthus, Auwers, Dhéré, Engler, de Girard, Jannasch, de Kowalski, Victor Meyer (†), Quincke, Rosenbusch, Thomas-Mamert (†), de Thierry, auxquels il exprime, ainsi qu'à tous ceux qui ont bien voulu l'aider dans ses recherches et ses travaux, son respectueux dévouement et sa reconnaissance.



